

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-059722

(43)Date of publication of application : 23.05.1981

(51)Int.Cl.

C07C 27/12  
// B01J 23/84

(21)Application number : 54-135645

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 19.10.1979

(72)Inventor : MUROFUSHI TOSHIKI  
AOSHIMA ATSUSHI

## (54) OXIDATION OF OLEFIN

### (57)Abstract:

PURPOSE: To prepare an olefin oxide having an unsaturated bond, without generation of CO<sub>2</sub> gas, at low temperature, in high yield, by oxidizing an olefin having the same carbon number as that of the objective oxide with molecular oxygen in the presence of an aqueous solution of an Mo compound and a Pd catalyst.

CONSTITUTION: A 3W6C olefin, e.g. propylene or 1-butene, is oxidized with molecular oxygen in the presence of an aqueous solution of an Mo compound, e.g. a molybdenum oxide, heteropolymolybdic acid, etc. pref. molybdenum trioxide, etc., and a Pd catalyst, to obtain an oxide of the olefin, having an unsaturated bond and the same carbon number as that of the olefin, e.g. an  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated carboxylic acid. The concentration of the Mo compound in the solution is pref. 1W60g/l. The Pd catalyst is pref. a lower oxide of an intermetallic compound of Pd and other metals such as Pb and Bi.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

①⑨ 日本国特許庁 (JP)

①① 特許出願公開

①② 公開特許公報 (A)

昭56—59722

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 27/12  
// B 01 J 23/84

識別記号

庁内整理番号  
6742—4H  
6674—4G

④③ 公開 昭和56年(1981)5月23日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑤④ オレフィンの酸化方法

②① 特 願 昭54—135645

②② 出 願 昭54(1979)10月19日

②③ 発 明 者 室伏利昭  
富士市鯨島2番地の1旭化成工  
業株式会社内

②④ 発 明 者 青島淳

富士市鯨島2番地の1旭化成工  
業株式会社内

②⑤ 出 願 人 旭化成工業株式会社  
大阪市北区堂島浜1丁目2番6  
号

②⑥ 代 理 人 弁理士 星野透

明 細 書

1. 発明の名称

オレフィンの酸化方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 炭素数3～6のオレフィンを分子状酸素により酸化するに当り、モリブデンの酸化物、ヘテロポリモリブデン酸及びヘテロポリモリブデン酸塩からなる群から選ばれた少なくとも1種のモリブデン化合物の水溶液とパラジウム触媒との存在下に反応を行なうことを特徴とするオレフィンの酸化方法。
- (2) モリブデン化合物が、三酸化モリブデン無水物、三酸化モリブデン水和物、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸、又はリンモリブデン酸ナトリウムである特許請求の範囲第1項記載のオレフィンの酸化方法。
- (3) モリブデン化合物水溶液のモリブデン化合物濃度が1～60 g/Lである特許請求の範囲第1項又は第2項記載のオレフィンの酸化方法。
- (4) パラジウム触媒が、パラジウムと、鉛、ビ

スマス、タリウム、又は水銀との金属間化合物の低次酸化状態化合物である特許請求の範囲第1項記載のオレフィンの酸化方法。

(5) パラジウム触媒が、反応に用いる水に対して0.0001～1.0倍量の範囲で用いられる特許請求の範囲第1項記載のオレフィンの酸化方法。

(6) パラジウム触媒が、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の酸化物、炭酸塩及び有機酸塩の少なくとも1種を含む特許請求の範囲第1項又は第4項記載のオレフィンの酸化方法。

(7) 反応を50～90℃、常圧～30 kg/cm<sup>2</sup>Gで行なう特許請求の範囲第1項記載のオレフィンの酸化方法。

(8) オレフィンが、プロピレン、1-ブテン、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン、イソプテン、ブタジエン、ペンテン類、ヘキセン類又はヘキサジエン類である特許請求の範囲第1項記載のオレフィンの酸化方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、オレフィンの酸化方法に関し、更に

詳しくは、モリブデン化合物の水溶液とパラジウム触媒の存在下にオレフィンを酸化する方法に関する。

従来から、オレフィンをパラジウム触媒で酸化しようとする試みはなされていた。このうちWacker<sup>722</sup>反応の名で知られる方法は、塩化パラジウムと塩化銅の均一水溶液を用いて、例えばプロピレンからアセトンのように、オレフィンより飽和ケトン又は飽和アルデヒドを製造する方法であつて、既に工業化もなされている。しかし、オレフィンをパラジウム触媒で酸素酸化して、オレフィンと同じ炭素数をもつ不飽和結合を有する酸化物、例えば、不飽和アルデヒド、不飽和カルボン酸又は不飽和ケトンを製造しようとする方法に関しては、今までの提案はいずれも満足すべきものでなかつた。即ち、これ迄の金属パラジウム触媒を用いる気相酸化法又は液相酸化法では、二酸化炭素の多量の発生が避けられず、この二酸化炭素の発生を抑え、不飽和酸化物生成の選択率を向上させる方法として、パラジウムブラックを水中に懸濁させ

- 3 -

た液相法も知られているが、触媒活性及び選択率の向上効果は、パラジウム化合物を還元して生成した新しい触媒の初期成績に認められるのみで、その維持が困難で、実用的な方法ではない。又パラジウムブラックの機械的弱さを克服するためパラジウムを適当な担体に担持させると、二酸化炭素の発生も多くなり、不飽和酸化物生成の選択率の向上も見られなくなる。

本発明者らは、オレフィンを酸素により酸化するに際し、安定的に二酸化炭素の発生を抑えて、原料オレフィンの転化率を高め、高い選択率で不飽和結合を有する酸化物即ち、 $\alpha$ -又は $\beta$ -不飽和カルボン酸、 $\alpha$ -又は $\beta$ -不飽和アルデヒド、 $\alpha$ -又は $\beta$ -不飽和ケトンを得ることを目的に鋭意研究した結果、本発明を見い出した。

本発明は、オレフィンを分子状酸素により酸化するに際し、モリブデンの酸化物、ヘテロポリモリブデン酸、及びヘテロポリモリブデン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも一種のモリブデン化合物の水溶液とパラジウム触媒の共存下に反応

- 4 -

させることを特徴とするオレフィンの酸化方法に関するものである。

本発明によれば、その触媒活性は低温反応においても高く、かつ長期間安定に維持され、二酸化炭素の発生は實際上無視し得る程度に少なく、高い選択率で、オレフィンから、原料オレフィンと同一の炭素数をもつ不飽和結合を有する酸化物、例えば $\alpha$ -又は $\beta$ -不飽和カルボン酸、 $\alpha$ -又は $\beta$ -不飽和アルデヒド、 $\alpha$ -又は $\beta$ -不飽和ケトン等を製造することができる。

本発明において原料として使用するオレフィンとしては、炭素数3から6のオレフィン炭化水素、例えばプロピレン、1-ブテン、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン、イソブチレン、ブタジエン、ペンテン類、ヘキセン類、ヘキサジエン類等がある。これらのオレフィン化合物は単独もしくは任意の二種以上の混合物として用いることができる。又反応に不活性な飽和炭化水素が混合されているものも使用することができる。

本発明における酸化生成物は、プロピレンから

- 5 -

はアクロレイン又は、及びアクリル酸であり、炭素数4以上のオレフィンの場合は、 $\alpha$ -又は $\beta$ -不飽和アルデヒド及び又は $\alpha$ -又は $\beta$ -不飽和カルボン酸及び、又は $\alpha$ -又は $\beta$ -不飽和ケトンである。特に1-ヘキセン-3又はシクロヘキセンからは $\alpha$ -又は $\beta$ -不飽和ケトンが優先的に得られる。又、 $\alpha$ -又は $\beta$ -不飽和カルボン酸は $\alpha$ -又は $\beta$ -不飽和アルデヒドを経由して生成するので、 $\alpha$ -又は $\beta$ -不飽和アルデヒドをリサイクルして $\alpha$ -又は $\beta$ -不飽和カルボン酸を選択的に生成させることもできる。

本発明で言うところの分子状酸素は、純酸素ガス又は酸素ガスを反応に不活性な希釈剤、例えば窒素、ヘリウム、炭酸ガス等で希釈した混合ガスの形で用いることができ、空気も勿論これに該当する。反応系に存在させる酸素の量は、特に制限はなく、反応に必要な化学量論モル以上が好ましいが、通常、化学量論モル数の $\frac{1}{3}$ から5倍モルが用いられる。

本発明において用いるパラジウム触媒は、パラ

- 6 -

ジウム金属であつても、パラジウム金属に他の金属もしくは化合物を添加した系であつてもよく、特にパラジウムと他の金属(例えば鉛、ビスマス、タリウム、水銀など)との金属間化合物を用いる時に好結果が得られる。これらパラジウム触媒は、調製の原料としては塩化パラジウム、酢酸パラジウム、酸化パラジウムを用いてもよいが、反応に供するに際しては必要に応じてホルムアルデヒドや水素などで還元して低次酸化状態にすることが肝要である。又、これら触媒は必ずしも担体に担持する必要はないが、担体を用いる場合は例えばシリカ、アルミナ、活性炭、チタニヤなど公知のものが用いられる。又、パラジウム金属又は金属間化合物と同時にアルカリ金属又は、及びアルカリ土類金属の酸化物、炭酸塩、有機酸塩等の化合物を併存させると触媒活性が高くなる。

本発明の反応に用いられるパラジウム触媒量は特に制限はないが、通常、反応に用いる水に対する重量比で0.0001倍から1.0倍が用いられる。又、パラジウムとの金属間化合物による場合の金属の

- 7 -

ウム、テルル、ヨウ素、ガリウム、ロジウム、セレン、セリウム、ジルコニウムであるヘテロポリモリブデン酸、もしくは上記中心元素を持ち、配位元素中に1原子又は2原子のタンタステン又は、及びバナジウムを持つヘテロポリモリブデン酸、及び、それらヘテロポリモリブデン酸のアルカリ金属、アルカリ土類金属、銅、コバルト、ニッケル、マンガン、ランタン、銩などの塩が挙げられる。又はこれらモリブデン化合物の混合物を用いることもできる。特に好ましくは、三酸化モリブデン無水物、三酸化モリブデン水和物、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸、リンモリブデン酸ナトリウムである。モリブデン化合物の使用量は特に制限はないが、水溶液中濃度が0.1 g/L以上で水への溶解度以下の量が通常用いられる。特に好ましくは1 g/Lから60 g/Lが用いられる。

本発明反応に用いられる水の量は特に制限はなく、液相を保つに必要な量以上あればよいが、通常オレフィンの100倍重量以下で使用される。

本発明では溶媒として水と同時に他の不活性有

添加量は、金属間化合物を作りやすいような、パラジウムと他の金属との添加比の範囲で使用するのが好ましく、通常パラジウムと他の金属との重量比で0.1~10が用いられる。又、使用するアルカリ金属又は、及びアルカリ土類金属化合物の使用量はパラジウムとの重量比で0.01から10倍、特に好ましくは0.1から2倍が用いられる。

上記パラジウム触媒をモリブデン化合物の水溶液と共存させる点に本発明のポイントがある。特に水溶液として液状の水を存在させる必要があり、モリブデン化合物も水溶性である必要がある。

本発明で用いられるモリブデン化合物としては、モリブデンの酸化物、ヘテロポリモリブデン酸、ヘテロポリモリブデン酸塩(アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩など)が挙げられ、例えば $\text{MoO}_3$ 、 $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{M}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}(\text{OH})_2$ 及びこれらの混合物即ち5個から6個のモリブデン酸化物及びその水和物、中心元素が、リン、ケイ素、ホウ素、ゲルマニウム、チタン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、マンガン、ヒ素、クロム、アルミニ

- 8 -

ウム、セレン、ヨウ素、ガリウム、ロジウム、セレン、セリウム、ジルコニウムであるヘテロポリモリブデン酸、もしくは上記中心元素を持ち、配位元素中に1原子又は2原子のタンタステン又は、及びバナジウムを持つヘテロポリモリブデン酸、及び、それらヘテロポリモリブデン酸のアルカリ金属、アルカリ土類金属、銅、コバルト、ニッケル、マンガン、ランタン、銩などの塩が挙げられる。又はこれらモリブデン化合物の混合物を用いることもできる。特に好ましくは、三酸化モリブデン無水物、三酸化モリブデン水和物、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸、リンモリブデン酸ナトリウムである。モリブデン化合物の使用量は特に制限はないが、水溶液中濃度が0.1 g/L以上で水への溶解度以下の量が通常用いられる。特に好ましくは1 g/Lから60 g/Lが用いられる。

本発明では溶媒として水と同時に他の不活性有機溶媒を存在させても良い。例えば、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；酢酸エチルなどのエステル類；ジオキサン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル類などのうち一種又は二種以上を用いると、オレフィンと水の相互溶解度を高めて反応をスムーズに行なうことができる。有機溶媒の使用量は特に制限はないが、水の100倍重量比以下が好ましい。

反応はモリブデン化合物の水溶液を水溶液として系中に存在させるために水の露点以下で行なり必要があり、反応温度は150℃以下、特に50℃~90℃の範囲でも充分な反応速度が得られ、圧力は、反応温度において水が液相を維持する圧力以上が必要とされ、通常は常圧~30 kg/cm<sup>2</sup>Gである。

本法の実施に当つて、通常知られる不飽和アルデヒドや不飽和カルボン酸の重合防止剤、例えばハイドロキノンや $\beta$ -ブチルカテコールを、酸化生成物当り、10 ppm~1000 ppm程度存在させることが好ましい。

- 10 -

実施態様としては、攪拌槽又は流動床或いは、パラジウム触媒を固定床とした液相でもよく、回分式、半回分式、連続式のいずれの方法も実施できる。特に不飽和カルボン酸を得ようとするときは、副生する不飽和アルデヒドを含む反応生成ガスをリサイクルすると、不飽和カルボン酸の収得率は高くなる。

このような本発明の方法は、二酸化炭素の発生を少なくして、原料オレフィンに対する転化率を高めることかでき、しかも、それが長時間持続するという経済性の面から見ても非常に秀れた方法である。

以下、実施例を示すが、本発明はこれら実施例の範囲に限定されるものではない。

#### 実施例1

酢酸マグネシウム ( $\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  1.76 g と酢酸塩 ( $\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  0.92 g を約40ccの水に溶かし、アルミナゲル(富士デブイソン、5D)を10 g 加え、沸騰水浴上でかきまぜながら含浸、蒸発乾燥させ、さらに空気中500℃で3時間焼成した

ものを、60℃に加熱した塩化パラジウム  $\text{PdCl}_2$  0.83 g を含む希塩酸水溶液に加え、攪拌しながらパラジウムを含浸させた。次いでホルマリン水溶液2 ml と1 N 水酸化ナトリウム水溶液を添加後、得られた担持触媒を分別し、水洗、乾燥した。この触媒のX線回折は  $\text{Pd}_3\text{Pb}$  の金属間化合物 ( $2\theta = 38.6^\circ, 44.8^\circ, 65.4^\circ, 78.6^\circ$ ) を示し、Pd金属の回折ピークは検出されなかった。この触媒  $\text{PdPbMg}/\text{Al}_2\text{O}_3$  10 g をステンレス製反応管(直径10mm)につめた。イソブチレン3.0モル、酸素6.0モル、メタン0.3モル、ヘリウム90.7モルの混合ガスを13.4 NL/hr、85℃、6 kg/cm<sup>2</sup> Cで反応管へ連続フィードするとともに、1.6重量%のリンモリブデン酸水溶液を50 ml/hr で反応管へ連続フィードした。反応管を出た混合物は冷却器を通して20℃に冷却し、メタクロレインとメタクリル酸を含む水溶液を抜き出すとともに、気体成分は、常圧にもどした後、メタノールドライアイスで冷却したメタノールを通過させ、気体中のメタクロレインを回収した。イソブチレンの反応率はメタノ

- 11 -

- 12 -

ノールドライアイス冷却前のガス成分中のメタンとイソブチレンの比から計算した。反応開始後1時間、10時間、30時間にわたる反応結果を第1表に示す。

第 1 表

時間 (hr)	イソブチレン 反応率 (%)	メタクロレイン 選択率 (%)	メタクリル酸 選択率 (%)	CO <sub>2</sub> 選択率 (%)
1	19.8	58.7	40.1	1.2
10	19.9	58.5	40.3	1.2
30	19.8	58.6	40.2	1.2

#### 実施例2

リンモリブデン酸のかわりに三酸化モリブデン水和物  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  を用いた他は実施例1とまったく同一の方法で反応した結果を第2表に示す。

第 2 表

時間 (hr)	イソブチレン反 応率 (%)	メタクロレイン 選択率 (%)	メタクリル酸 選択率 (%)	CO <sub>2</sub> 選択率 (%)
1	23.5	60.1	39.7	0.2
10	23.4	60.5	39.3	0.2
30	23.4	60.0	39.8	0.2

- 13 -

#### 実施例3

触媒を  $\text{PdPbMg}/\text{Al}_2\text{O}_3$  のかわりに5 g  $\text{Pd}/\text{C}$  (日本エンゲルハルド社製)を用いる他は実施例1と全く同一の方法で反応を行なった結果を第3表に示す。

第 3 表

時間 (hr)	イソブチレン 反応率 (%)	メタクロレイン 選択率 (%)	メタクリル酸 選択率 (%)	CO <sub>2</sub> 選択率 (%)
1	6.5	68.2	29.3	2.5
10	6.5	68.3	29.5	2.5
30	6.5	68.3	29.3	2.4

#### 比較例1

リンモリブデン酸水溶液のかわりに純水を用いる他は実施例1と全く同一の方法で反応を行なった結果を第4表に示す。

第 4 表

時間 (hr)	イソブチレン反 応率 (%)	メタクロレイン 選択率 (%)	メタクリル酸 選択率 (%)	CO <sub>2</sub> 選択率 (%)
1	0.8	73.1	21.6	5.3
10	0.8	75.0	19.6	5.4

- 14 -

## 比較例2

リンモリブデン酸水溶液のかわりに純水を用いる他は実施例3と全く同一の方法で反応を行なった結果を第5表に示す。

第5表

時間 (hr)	イソブチレン 反応率 (%)	メタクロレイン 選択率 (%)	メタクリル酸 選択率 (%)	CO <sub>2</sub> 選択率 (%)
1	0.6	83.0	9.7	7.2
10	0.6	81.9	10.8	7.2

## 実施例4

攪拌器、温度計、加熱器、ガスフィード口、液フィード口、ガス抜出口、沈降層及び液抜出し口のついた150 mlステンレス製反応器に、実施例1と同一の触媒10g及び1.6重量部リンモリブデン酸水溶液100gを仕込み、液フィード口より1.6重量部リンモリブデン酸水溶液を50 ml/hrで連続フィードするとともに、ガスフィード口よりイソブチレン3.0モル分、酸素6.0モル分、メタン0.3モル分、ヘリウム90.7モル分の混合ガスを連続フィードした。反応液温を85℃とし、圧は6kg/cmG

-15-

とした。又、ガス抜き出し口より出てくるガスを、メタノールドライアイスで冷却したメタノールを通し、生成物をトラップするとともに、液抜き出し口から出てくる液からも生成物を回収した。イソブチレン反応率は、冷却メタノールを通過する前のガス成分中のメタンとイソブチレンの比から求めた。反応開始後1時間、10時間、30時間における反応結果を第6表に示す。

第6表

時間 (hr)	イソブチレン 反応率 (%)	メタクロレイン 選択率 (%)	メタクリル酸 選択率 (%)	CO <sub>2</sub> 選択率 (%)
1	16.8	55.1	43.6	1.3
10	17.1	53.0	45.8	1.2
30	17.0	53.1	45.7	1.2

## 比較例3

0.05モル/Lの過塩素酸ナトリウム水溶液に塩化パラジウムを加え硫酸でpHを1.5に調節した後、プロピレンで還元し、水洗したパラジウム触媒0.25gをPd/Pb/Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒10gのかわりに用い、リンモリブデン酸を反応液中に仕込まず、フィ

-16-

ード液中にもリンモリブデン酸を用いずに純水を用いた他は、実施例4と全く同一の方法で反応した結果を第7表に示す。

第7表

時間 (hr)	イソブチレン 反応率 (%)	メタクロレイン 選択率 (%)	メタクリル酸 選択率 (%)	CO <sub>2</sub> 選択率 (%)
1	10.6	68.8	24.1	7.0
10	2.1	80.0	10.5	9.4
30	0.5	84.8	4.9	10.2

## 実施例5~14

実施例1と同一の触媒1.0g、イソブチレン0.02モル、酸素0.01モル、及び第8表に示すモリブデン化合物を0.16g、及び水10gを50mlステンレス製オートクレーブに仕込み、85℃20kg/cmGで2時間攪拌した結果を第8表に示す。

第8表

実施例	モリブデン化合物	イソブチレン 反応率 (%)	メタクロレイン 選択率 (%)	メタクリル酸 選択率 (%)	CO <sub>2</sub> 選択率 (%)
5	リンモリブデン酸	13.9	51.4	48.1	0.5
6	リンモリブデン酸ナトリウム	6.3	66.7	33.0	0.3
7	リンモリブデン酸ニッケル	11.6	55.4	44.2	0.4
8	ケイモリブデン酸	7.3	56.8	41.4	1.8
9	ケイモリブデン酸ランタン	6.9	65.0	33.8	1.2
10	ゲルマノモリブデン酸	13.8	51.3	48.2	0.5
11	ゲルマノモリブデン酸コバルト	11.9	54.3	45.3	0.4
12	ゲルマノモリブデン酸銅	11.8	54.1	45.5	0.4
13	三酸化モリブデン無水物	16.3	51.5	48.4	0.1
14	三酸化モリブデン1水和物	16.4	51.4	48.5	0.1

## 実施例15~18

イソブチレンのかわりに第9表に示すオレフィンをを用いた他は実施例1と全く同一の方法で反応

-17-

-18-

させた。反応開始後/時間における結果を第9表に示す。又、反応開始後10時間及び30時間におけるいずれの結果も、それぞれのオレフィンの反応開始後/時間の結果とほぼ同一の結果を与えた。

第 9 表

実施例	オレフィン	オレフィン反応率(%)	メチルビニルケトン選択率(%)	クロトンアルデヒド選択率(%)	クロトン酸選択率(%)	CO <sub>2</sub> 選択率(%)
15	1-ブテン	14.3	41.5	32.0	25.9	0.6
16	シス-2-ブテン	12.4	50.0	27.6	21.7	0.7
17	トランス-2-ブテン	12.4	52.4	27.6	19.4	0.6
18	ブタジエン	12.0	48.9	27.9	22.5	0.7

## 実施例19

イソブチレンのかわりにプロピレンを用い、85℃のかわりに60℃を用いた他は実施例1と全く同一の反応を行なった。反応開始/時間後、プロピレン反応率14.4%、アクロレイン選択率22.5%、アクリル酸選択率77.1%、二酸化炭素選択率0.4%であった。又、反応開始後10時間及び30時間でも反応結果は変らなかった。

- 19 -

## 実施例20

酢酸鉛から作った金属間化合物Pd-Pbのかわりに、硝酸ビスマスから作った金属間化合物Pd-Bi酸媒を用いた他は実施例1と全く同一の方法で反応を行なった。反応開始/時間後、イソブチレン反応率19.5%、メタクロレイン選択率59.0%、メタクリル酸選択率39.8%、二酸化炭素選択率1.2%であった。又、反応開始後10時間及び30時間でも反応結果は変らなかった。

## 実施例21

実施例1と同一の酸媒1.0g、16重量多リンモリブデン酸水溶液1.0g、アセトン7.0g、1-ヘキセン1.0g、酸素0.02モルを50mlステンレス製オートクレーブに仕込み、100℃20kg/cm<sup>2</sup>で2時間攪拌したところ、1-ヘキセン反応率12.0%で、プロピルビニルケトン選択率68.3%、2-ヘキサール選択率30.8%、2-ヘキセン酸選択率0.7%、二酸化炭素選択率0.1%であった。

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 弁理士 星 野 透

- 20 -

## 手 続 補 正 書 (自発)

昭和54年11月16日

特許庁長官 川原能雄殿

## 1. 事件の表示

昭和54年 特 許 願 第135645号

## 2. 発明の名称

オレフィンの酸化方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
(003) 旭化成工業株式会社  
氏 名(名称) 代表者 宮 崎 輝

## 4. 代 理 人

住 所 東京都新宿区四谷3丁目7番地かつ新ビル5B  
郵便番号160 電話03-359-8530  
氏 名 (7534) 弁理士 星 野 透

## 5. 補正命令の日付 なし

## 6. 補正により増加する発明の数 なし

## 7. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明の欄」

## 8. 補正の内容 (別紙のとおり)

## 補 正 の 内 容

明細書の記載を次のとおり補正する。

- (1) 第5頁8行「α-又はβ-」を「α,β-」と訂正。
- (2) 第5頁8~9行 " " " "
- (3) 第5頁9行 " " " "
- (4) 第6頁2行 " " " "
- (5) 第6頁3行 " " " "
- (6) 第6頁4行 " " " "
- (7) 第6頁6行 " " " "
- (8) 第6頁7行 " " " "
- (9) 第6頁7~8行 " " " "
- (10) 第6頁9行 " " " "
- (11) 第6頁10行 " " " "
- (12) 第8頁16行「M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>」を「M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>」と訂正する。
- (13) 第9頁6~7行「アルカリ金属」を「リチウム、ナトリウムなどのアルカリ金属」と訂正する。
- (14) 第9頁8行「マンガン、ランタン」を「マンガン、亜鉛、ランタン」と訂正する。
- (15) 第11頁18行「アルミナゲル(富士デブイソ、

- 1 -

特開昭56-59722(7)

5D) 」を「アルミナ」と訂正する。

特許出願人 旭化成工業株式会社  
代理人 弁理士 星 野 透

- 2 -



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**